Die Alterserscheinungen der Phosphatzemente!

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des zahnärztlichen Doktorgrades

der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Bonn

*

Vorgelegt am 26. Oktober 1939

von

Paul Loehers

Zahnarzt aus Velbert/Rhld.

BONN 1939

Anton Brand, Bonn

Gedruckt
mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Bonn.

Referent: Prof. Dr. Balters

Korreferent: Prof. Dr. Schulemann.

Meinen Eltern!

Ich lege hiermit die eidesstattliche Versicherung ab, die Arbeit in ihrer theoretischen wie auch in ihrer praktischen Ausführung allein und ohne jegliche Mithilfe gemacht zu haben.

Ich versichere ferner, daß diese Arbeit noch von keiner Universität abgelehnt worden ist.

Inhalt dieser Ausführungen ist die Untersuchung darüber, welchen Einfluß verschiedene Faktoren, z. B. Luft, Feuchtigkeit und Wärme auf den Zustand der Phosphatzemente vor ihrer Verwendung zu zahnärztlichen Zwecken ausüben.

Zum Verständnis dieser Frage ist die Kenntnis des Verhaltens der Phosphatzemente bei und nach der Abbindung notwendig. Deshalb seien einige diesbezügliche Bemerkungen vorausgeschickt.

Als zahnärztliche Zemente wurden von Rostaing vor mehreren Jahrzehnten die Phosphatzemente zuerst verwendet. Diese Zemente haben sich bis heute noch erhalten. Sie bestehen in der Hauptsache aus Zinkoxyd und einer phosphorsauren Flüssigkeit.

Während aber in der ersten Zeit das Phosphatzement zu allen zahnärztlichen Zwecken verwandt wurde, ist später das Indikationsgebiet der Phosphatzemente bedeutend eingeengt worden. Man stellte nämlich fest, daß sich die Phosphatzemente im Munde leicht „auswaschen“ und zwar besonders leicht in saurem Medium.

Indikationsgebiet für die Phosphate blieb die Verwendung zum Einzementieren und zu Stufenaufbauten bei devitalisierten Zähnen. Bei vitalen Zähnen bedient man sich des Neutracites als Unterfüllung zu Stufenaufbauten.

Für die Phosphatzemente benutzt man als Pulver nicht die leichte Form des Zinkoxyds, sondern die sogenannte schwere Form, die von der leichten schon äußerlich sehr verschieden ist. Die leichte Form nimmt naturgemäß einen großen Raum ein, während die schwere ein viel höheres spezifisches Gewicht besitzt und außerdem die Farbe ändert. Leichtes Zinkoxyd ist schneeweiß und schweres gelb.

Der Umwandlungsprozeß des schweren Zinkoxyds liegt bei 1200°. Erhitzt man das leichtere Zinkoxyd längere Zeit sehr hoch — ca. 150 Stunden — so bildet sich quantitativ das

schwere Zinkoxyd, das die stabile Form über 1200° darstellt. Durch schnelles Abkühlen unter 1200° wird dem an sich trägen schweren Zinkoxyd die Möglichkeit genommen, sich in leichtes umzuwandeln.

Die Farbe des Zinkoxyds ist deshalb von nebensächlicher Bedeutung, weil das Phosphatzement an vorwiegend nicht sichtbaren Stellen Verwendung findet.

Gleichgültig ist auch das größere spezifische Gewicht des schweren Materials, da der Gewichtsunterschied bei den relativ kleinen Füllungen keine Rolle spielt.

Das leichte Zinkoxyd erhärtet in ca. 15 Sek., was eine untragbare Belastung für den Zahnarzt bedeutet, da weder eine Einzementierung, noch eine Unterfüllung in dieser kurzen Zeit, von Beginn des Anrührens angerechnet, fertiggestellt werden kann.

Die Masse erhärtet schon während des Anrührens. Das schwere Zinkoxyd dagegen erhärtet so langsam, daß zum Einzemtieren von Kronen, Brücken und Inlays, wozu das Zement verwendet wird, eine dünnere Säure zugegeben werden muß, die das Material schneller erhärten läßt. Ein chemischer Vorgang ist immer in sehr kurzer Zeit abgeschlossen, dies entspricht der Abbindung des leichten Zinkoxyds. Beim schweren Zinkoxyd dagegen tritt noch ein zweiter Vorgang in Erscheinung, nämlich die Aufspaltung. Zn_2O_2 kann sich niemals mit Phosphorsäure zu Zinkphosphat verbinden, sondern intermediär muß sich ZnO bilden, das sich mit der Phosphorsäure verbindet. Diese Aufspaltung, hervorgerufen durch die Trägheit des schweren Zinkoxydmoleküls, dauert aber eine gewisse Zeit, und zwar gerade so lange, wie der Zahnarzt braucht, um eine Füllung „lege artis“ zu legen.

Der hauptsächliche Unterschied zwischen dem leichten und dem schweren Zinkoxyd liegt in der Volumenänderung bei der Abbindung.

Eine bessere Lösung ist die Erhöhung der Viskosität durch kolloidalgelöste Phosphate. Es besteht die Möglichkeit, daß die

Phosphorsäure bis zu 15% Zinkoxyd bindet, ohne daß dabei das sich bildende Zinkphosphat ausfällt. Die Gefahr liegt darin, daß die Lösung im Laufe der Zeit ausflockt. Hier haben die Firmen verschiedene Schutzkolloide zugesetzt, die ein Ausflocken verhindern. Durch Zusätze wird der Gehalt an ungebundener Säure heruntergedrückt, was besonders im Hinblick auf die später zu besprechende Säureschädigung wichtig ist. Andererseits wird trotzdem die Viskosität so stark erhöht, daß das Ziel, die Abbindungszeit zu verlangsamen, voll und ganz erreicht wird.

Durch den großen Säureüberschuß, der durch die vergrößerte Konzentration erhalten wird, entsteht eine Verlangsamung der Abbindungszeit. Folgender Versuch wirkt überzeugend:

Zinkoxyd wird einmal mit einer Saure von einem spezifischen Gewicht von 1,6 angerührt. Die Abbindungszeit beträgt beispielsweise 3 Min. Die Viskosität der Säure wird dadurch erhöht, daß eine konzentrierte Säure vom spezifischen Gewicht 1,8 genommen wird. Die Erhärtungszeit beträgt jetzt ca. 7 Min. Dasselbe spezifische Gewicht von 1,8 kann auch erreicht werden, wenn die Säure von dem spezifischen Gewicht 1,6 durch kolloidale Zusätze auf das spezifische Gewicht von 1,8 gebracht wird. Jetzt beträgt die Erhärtungszeit beim Anrühren nur 3,5 Min., ein Beweis, daß Säureüberschuß auch die Abbindezeit verlangsamt.

Die nun folgenden Faktoren wirken beschleunigend auf die Abbindezeit. Der chemische Vorgang, d. h. die Abbindung des Zinkoxyds zu Zinkphosphat, der die Abbindung sehr beschleunigt, ist beim Phosphat zu 75—90% vorhanden.

Wenn nicht der Ausgleich durch Verwendung des schweren Zinkoxyds geschaffen wäre, würde die Erhärtungszeit viel zu kurz sein. Ein sehr wesentlicher Einfluß ist der Temperatur zuzuschreiben. Es sei hier auf die Ausführungen Hittingers verwiesen, daß das Material umso besser sei, je niedriger

die Anrührtemperatur ist. Außerdem hat der Zahnarzt genügend Zeit, die Füllungen oder die Unterlage sorgfältig zu legen.

Im Munde erhärtet das Phosphatzement normal, sodaß keine Verzögerung der Arbeit eintritt. Ein möglichst feines Korn ist unbedingt notwendig, damit nicht im Inneren des Kornes noch freie Zinkoxydmoleküle vorhanden sind, die nicht mit der Phosphatsäure in Berührung kommen, infolgedessen auch nicht abbinden und als Fremdkörper die Güte des Materials entscheidend verschlechtern.

Bei Phosphatzementen beträgt die frei werdende Phosphatsäure — besonders bei festem Anrühren — nur einen Bruchteil der beim Anrühren der Silikate freiwerdenden Säure. Infolgedessen sind hier Säureschädigungen weniger zu betürchten.

Eine der Miller'schen Forderungen, die an ein gutes Füllmaterial gestellt werden, lautet: „Dauernde Unveränderlichkeit der Form bezw. des Volumens im Munde". Diesen Bedingungen muß ein Phosphatzement in erhöhtem Maße entsprechen. Die Phosphatzemente werden nämlich größtenteils als Klebezemente verwandt, und zwar soll die Klebekraft vor allem nicht nur durch die Haftintensität hervorgerufen werden, sondern durch die Expansion. Die Phosphatzemente wurden durch das „Bureau of standard" der „American dental association" untersucht. Die Untersuchungen ergaben, daß eine Expansion von minimal 3 und maximal 15 μ erforderlich ist, die gewünschte Verkeilung des Zementes hervorzurufen. Beachtet sei hier nur die lineare Expansion. Dieses Intervall muß auch für die Phosphatzemente das zu erstrebende Ziel sein. Wie bereits anfänglich geschildert, muß der chemische Vorgang mit einer Kontraktion verbunden sein. Analog macht man es beim leichten Zinkoxyd. Die Messungen, die ich ausführte, ergaben für leichtes Zinkoxyd Kontraktionen von 35—40 μ pro cm. Ein solches Material ist vollständig unbrauchbar. Das schwere Zinkoxyd dagegen, das ein Polymerisationsprodukt des leichten ist, zeigt dagegen ganz andere Eigenschaften. Hier resultieren zwei verschiedene Phasen. Bei der Berührung

mit Phosphatsäure muß sich das Molekül Zn_2O_2 erst aufspalten, dadurch werden aus 1 Molekül Zn_2O_2 zwei Moleküle ZnO. Dieser Aufspaltungsvorgang bewirkt eine so große Expansion, daß der Zahn sofort gesprengt würde. Nun steht aber dieser gewaltigen Expansion die Kontraktion durch den chemisehen Vorgang entgegen, denn nach der Aufspaltung entsteht gewöhnliches leichtes Zinkoxyd, das, wie der Versuch zeigt, 35—40 μ kontrahiert. Diese Kontraktion, die der Expansion entgegenwirkt, führt zu einem brauchbaren Ergebnis. Bei meinen praktischen Versuchen ergaben sich Werte bis zu 12 μ.

Außer der Abbindungsexpansion sind noch die thermische und die Hydratisierungsexpansion zu berücksichtigen. Die thermische Expansion beträgt bei den Phosphaten 21×10^{-6} linear.

Die kalt angerührte Masse nimmt nach dem Einbringen in die Kavität Mundhöhlentemperatur an und expandiert. Dadurch wird die Expansion des Zementes bedeutend verbessert.

Die Hydratisierungsexpansion wird dadurch bewirkt, daß für ein mg abgegebene Säure 2,2 mg Wasser aufgenommen wird, da Phosphorsäure ein viel größeres spezifisches Gewicht besitzt als Wasser, tritt bei der Hydratisierung eine stete Expansion auf. Diese spielt allerdings hauptsächlich bei den Silikaten eine Rolle; bei den Phosphaten tritt sie deswegen nicht so in Erscheinung, weil diese für gewöhnlich viel weniger Säure freigeben.

Die Erörterung der Hydratisierungsexpansion ist jedoch deshalb notwendig, weil sie bei meinen Versuchen, die nur die Gesamtexpansion ergeben, eingeschlossen ist.

Bei Betrachtung der Klebekraft, die neuerdings als Haftintensität bezeichnet wird, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden.

1. Der Einfluß der Zähigkeit der Flüssigkeit,
2. Dickeres oder dünneres Anrühren,
3. Der Einfluß der Temperatur und der Erhärtungszeit,
4. Die Kornfeinheit.

Zu 1.

Je viskoser die Flüssigkeit ist, je zäher ist das erhaltene Material. Folgender Versuch wurde ausgeführt:

Ein schnell und langsam härtendes Phosphatzement mit derselben ziemlich dünnen Konsistenz angerührt, werden auf Festigkeit des Erhärtens untersucht. Das langsam erhärtende Phosphatzement zeigt eine viskosere Säure als das schnell erhärtende, wodurch bekanntlich eine verlangsamte Abbindung erfolgt. Ergebnis: die Abbindungszeit ist natürlich bedeutend verlangsamt.

Ist die Abbindung beispielsweise doppelt so lang, so muß auch für jede Phase der Abbindung beim langsam härtenden Zement die doppelte Zeit beansprucht werden. Dabei zeigt sich, daß die Zähigkeit beim schnell härtenden Material sehr viel eher abnimmt, als beim langsam härtenden. Das Material wird viel schneller bröckelig.

Ich formte bei gleicher Temperatur zwei Stäbchen derselben Größe und Dicke aus schnell und langsam härtendem Material bei gleicher Konsistenz. Den Maßstab für die Erhärtung gab mir die Eindringtiefe einer Nadel, die mit 1 kg belastet war. Die Zähigkeit prüfte ich indem ich das Stäbchen immer bis zu einem Winkel von 45° bog. Ich hörte dann auf, wenn bei 45° der Bruch erfolgte. Das viskose Material brach schon, wenn die Nadel nur $^1/_2$ mm in das Material eindrang. Das weniger viskose brach erst, wenn die Nadel schon $1\,^1/_2$ mm eingedrungen war. Dadurch bewies ich, daß zähflüssiges Material eine größere innere Festigkeit und eine geringere Sprödigkeit besitzt, also weniger leicht auseinandergerissen werden kann. Demnach ist zum Einzementieren aus technischen Gründen ein dünnes Anrühren unbedingt vorzuziehen.

Zu 2.

Die Notwendigkeit dünner anzurühren, wird an folgendem Beispiel klar:

Ein Inlay soll einzementiert werden und dazu wird eine dicke Säure benutzt. Der Zwischenraum zwischen Kavitätenwand

und Inlay betrage $^2/_{10}$ mm. Hierbei ist es einfach unmöglich daß sich der Überschuß eines dickangerührten Phosphatzementes durch diesen Spalt hindurchzwängt. Es ist nur bei einem tropfbar flüssig angerührten Phosphatzement möglich.

Wie wirkt sich nun ein derartig dünnes Anrühren auf die Haftintensität aus? Wie nicht anders zu erwarten ist, wird diese durch dünneres Anrühren nur gefördert, denn das Phosphatzement kann in diesem tropfbaren Zustand sehr leicht in die kleinen Unebenheiten und Poren der Cavitätenwand eindringen und sich dort festklammern. Es besteht die Gefahr einer Pulpenschädigung, die jedoch nicht sehr groß ist, da zum Einzementieren von Kronen, Brücken und Inlays eine besonders dünne Säure verwandt wird, deren Säurekonzentration weit unter der langsamhärtenden Säure liegt.

Zu 3.

Wie bindet ein Zement eigentlich ab? Nehmen wir eine Anrührzeit von $1^1/_2$ min. an, so muß das zuerst eingebrachte Pulver etwas eher abbinden, als das $1^1/_2$ Min. später eingebrachte. Zwar wird dieser Vorgang durch verschiedene Momente, deren Erklärung hier zu weit führt, wieder aufgehoben, allerdings nur z. T. Die Erhärtung geht, wenn auch nur im geringen Maße so vor sich, daß die zuerst in die Flüssigkeit gebrachte Pulvermenge eher abbindet. Haben wir ein sehr schnellhärtendes Zement, so kommt es vor, daß große Teile der Masse schon abgebunden sind, bevor die Masse überhaupt in die Kavität gebracht worden ist. Dieser Prozentsatz ist natürlich für die Klebekraft verloren. Ist eine lange andauernde Arbeit durchzuführen, so kann, um die Gefahr eines schnellen Abbindens zu verhindern, die Temperatur erniedrigt werden. Durch Verwendung einer gekühlten Anrührplatte verzögert sich der Abbindevorgang, das Zement härtet langsamer, im Munde dagegen unter der Einwirkung der Wärme wieder zu normalen Zeiten.

Zu 4.

Endlich spielt auch die Kornfeinheit für die Güte des Materials eine große Rolle. Je größer ein Korn ist, umso sandiger fühlt sich die Anrührpaste an. Diese ist natürlich schlecht geeignet, in die feinen Ritzen und Spalten der Kavitätenwand einzudringen. Die Haftintensität wird also bei größerem Korn gewaltig verschlechtert. Die gesamte Korrosion der Phosphatzemente spielt eine ganz untergeordnete Rolle. Unterlagenzemente kommen mit dem Mundspeichel garnicht in Berührung, werden durch Druck und Schlag überhaupt nicht beansprucht, und eine mechanische Abnutzung tritt nicht ein. Eine Forderung an die Phosphatzemente ist eben nur die, daß sie wenig freie Säure abgeben, (Pulpaschutz) und außerdem gut haften. Trotzdem wirkt hier bei den Klebezementen die Mundflüssigkeit in manchen Fällen auflösend auf die Phosphatzemente und zwar an den Stellen, wo der Befestigungszement mit dem Mundspeichel in Berührung kommen kann. Beim Einzementieren von Metallinlays wird die Gefahr einer Auflösung dadurch vermieden, daß das Inlay über die Kittstelle herüberpoliert wird und die Möglichkeit einer Berührung von Mundspeichel und Phosphat unterbunden wird. Tief unter das Zahnfleisch gezogene Kronen sind ebenfalls der Berührung des Kittes mit dem Speichel weniger ausgesetzt. Es bleiben hauptsächlich die Fälle, bei denen Porzellaninlays einzementiert werden. Hier kommt es oft vor, daß das Klebezement herausgewaschen wird, das Inlay herausfällt oder eine sekundäre Caries auftritt. Diesem Übelstand kann man leider nicht abhelfen, da die Zinkphosphate sehr leicht löslich sind.

Nach dem Vorhergesagten ergeben sich eigentlich die Betrachtungen über die Haltbarkeit der Phosphatzemente von selbst. Da sich Zinkoxyd und Zinkphosphat sehr leicht in verdünnten Säuren lösen, besonders leicht natürlich das leichte Zinkoxyd, weil das schwerere durch das Glühen in die trägere und indifferentere Form übergegangen ist, wird beim Stehen an der Luft Zinkoxyd leicht Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Welchen Einfluß hat nun die Kohsensäure?

Die Zinkkarbonate haben alle eine leichte Form, weil die Kohlensäureaufnahme unter derselben Aufspaltung vor sich geht, wie bei der Phosphatbildung. Der erste Nachteil der Kohlensäureaufnahme ist die Entstehunng leichten Zinkkarbonates.

Was geschieht nun beim Anrühren?

Durch die Phosphorsäure wird sofort Kohlensäure abgegeben und die Phosphatbildung tritt ein. Es entsteht durch den leichten Zustand eine große Kontraktion. Die enstehende Kohlensäure treibt die angerührte Paste wie ein Backpulver auf. Die Kohlensäuäe macht das Material glasig und porös, sodaß von einem dichten Verschlnß keine Rede sein kann. Die Pulpa oder der Wurzelkanal ist dem Durchgang von Bakterien vollständig ausgesetzt. Das ist der zweite Nachteil der Kohlensäureaufnahme. Weit gefährlicher ist aber noch der dritte Nachteil. Die Kohlensäure wird nicht sofort quantitativ ausgetrieben. Der letzte Rest der Kohlensäure bildet sich erst nach Stunden, wenn die Kavität wieder vollkommen verschlossen ist. Die Kohlensäure, die nicht mehr entweichen kann, drückt mit großer Gewalt auf Pulpa oder Foramen und die entstehenden Schmerzen sind erheblich.

Der folgende Punkt handelt von der Wirkung der Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft. Bei langem Stehen an der Luft verklumpen die Phosphatzemente. Sie sind deswegen nicht mehr zu gebrauchen, da ein Anrühren unmöglich ist.

Durch Verschulden des Zahnarztes tritt bei unverschlossenen Flaschen eine Kohlensäure- und Feuchtigkeitsaufnahme ein, dagegen ist der Zahnarzt an der Alterung der Phosphatzemente schuldlos. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht im Laufe der Zeit alles schwere Zinkoyyd in leichtes über. Kühles Lagern kann in etwa die Alterung verzögern.

Die Prüfung auf schweres bezw. leichtes kann nur durch die Abbindezeit und die Volumenveränderung erfolgen. Auf diese Weise ist es sogar möglich, den Gehalt an schwerem und leichtem Zinkoxyd in einem Phosphatzement zu bestimmen.

Schweres Zinkoxyd expandiert nämlich um +12μ, leichtes kontrahiert um −13μ sodaß bei den dazwischenliegenden Werten die einzelnen Prozentsätze angegeben werden können.

Wie ändert sich die Säure der Phosphatzemente?

Die hygroskopische Phosphorsäure zieht aus der Luft Wasser an und je viskoser die Säure ist, umso mehr wird aufgenommen. Je nach Verwendungszweck wird den Phosphatzementen eine konzentrierte oder eine verdünnte Säure zugegeben. Die konzentrierte Säure ist langsam härtend, zum festen Anrühren zu Stufenaufbauten und Unterlagen zu verwenden. Die verdünnte ist schnell härtend, wird sehr dünn angerührt und dient zum Einzementieren von Kronen, Brücken und Inlays. Bei der langsam härtenden Säure ist aber die Gefahr des Ausflockens am größten. Durch irgendwelche Fremdkörper kann die Ausflockung auch so vorsichgehen, z. B. durch den Alkaligehalt der Flasche, welcher im Laufe der Zeit eine Ausfällung der kolloidal gelösten Phosphate hervorruft, daneben wird durch die Wärme dieser Vorgang beschleunigt. Bei der schnell härtenden Säure ist die Gefahr nicht so groß, trotzdem soll auch hier kein Zahnarzt länger als nötig die Flüssigkeitsflasche geöffnet lassen.

Praktischer Teil.

Die Versuche und Versuchsbedingungen ergeben sich nach dem vorher gesagten von selbst. Meine Versuche beschränkten sich darauf, Phosphatpulver warmer Luft, kohlensäurehaltiger Luft und feuchter Luft auszusetzen und das so behandelte Pulver anzurühren und zu prüfen. Ebenso machte ich es mit der Säureflüssigkeit. Aus der angerührten Versuchspaste formte ich mir kleine Zylinder und prüfte diese auf Farbdurchlässigkeit (Kohlensäure), Kontraktion (leichtes Zinkoxyd) Druckfestigkeit (Kohlensäure) und Erhärtungszeit (Feuchtigkeitsaufnahme).

Prüfung:

1. Der Erhärtungszeit,
2. der Kohlensäureabspaltung,
3. der Volumenveränderung,
4. der Druckfestigkeit.

Zu 1.

Die Erhärtungszeit wurde als Eindringtiefe gemessen. Pulver, Flüssigkeit wurden genau abgewogen und angerührt. Die Anrührtemperatur betrug immer 10^0. Nach dem Anrühren wurde das Material dem Druck einer Nadel ausgesetzt, die mit 500 g belastet war. Die Eindringtiefe der Nadel in das Material konnte an einer Skala abgelesen werden. Bei Eindringtiefe von $2^1/_2$ mm war das Material als Unterlagenzement nicht mehr zu verwenden. Auf diese Weise erhielt ich ein genaues Bild der Abbindezeit. Die Verarbeitungszeit bedeutet also die Zeit, bis die Nadel nur noch $2^1/_2$ mm eindringt. In diesem Stadium ist das Material sowohl weich wie auch spröde und bröckelig und bei der von da an einsetzenden Versteinerung erhält das Material seine größte Härte und Dichte. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle I

Erhärtungszeit in Minuten, dick angerührt.

Material		Anrührzeit	I	II Erhärtungszeit	III
Versuchsprobe	I	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{4}$	8	500
„	II	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	$6\frac{3}{4}$	400
„	III	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	550
„	IV	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	$7\frac{1}{4}$	400
„	V	$1\frac{1}{2}$	2	$7\frac{1}{2}$	450
„	VI	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	550

Tabelle II

Erhärtungszeit in Minuten, dünn angerührt.

Material		Anrührzeit	I	II Erhärtungszeit	III
Versuchsprobe	I	1	6	20	1000
„	II	1	$4\frac{1}{2}$	17	800
„	III	1	$6\frac{1}{2}$	25	1100
„	IV	1	$4\frac{1}{2}$	17	800
„	V	1	$5\frac{1}{2}$	18	900
„	VI	1	$6\frac{1}{2}$	25	1100

Tabelle III

Nach dreiwöchentlichen Liegenlassen an der Luft.
Zeiten in Minuten. Dick angerührt.

Material		Anrührzeit	I	II Erhärtungszeit	III
Versuchsprobe	I	$1\frac{1}{2}$	2	6	400
„	II	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	5	300
„	III	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{4}$	$6\frac{1}{2}$	450
„	IV	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	5	300
„	V	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	$5\frac{1}{2}$	350
„	VI	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{4}$	$6\frac{1}{2}$	450

Tabelle IV

Nach dreiwöchentlichen Liegenlassen an der Luft.
Zeiten in Minuten. Dünn angerührt.

Material		Anrührzeit	I	II	III
			Erhärtungszeit		
Versuchsprobe	I	1	5	16	800
„	II	1	$3^1/_2$	13	600
„	III	1	$5^1/_2$	21	900
„	IV	1	$3^1/_2$	13	600
„	V	1	$4^1/_2$	14	700
„	VI	1	$5^1/_2$	21	900

Aus den gefundenen Werten geht klar hervor, daß ein Einfluß durch das offene Lagern ausgeübt wird. Die Erhärtungszeit nimmt bei allen Materialien, wenn auch nur gering, ab.

Worauf ist die Verkürzung zurückzuführen?

Sie kann, wie wir oben gesehen haben, auf Wasseraufnahme, Kohlensäureaufnahme und Alterung zurückzuführen sein. Am unwahrscheinlichsten und darum wohl ganz auszuschalten, ist die Alterung, da in 3 Wochen ein Material bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht stark altert. Übrig bleibt die Annahme der Kohlensäure- und Wasseraufnahme. Einen guten Anhaltspunkt darüber, welcher Vorgang stattgefunden hat, erhielt ich durch die Betrachtung des Materials bei der ersten Pulverzugabe beim Anrühren. Beim Anrühren stellte ich eine körnige Beschaffenheit und Bläschenbildung fest. Die körnige Beschaffenheit bedeutet Kohlensäureaufnahme. Bei allen Materialien war nach dreiwöchigem an der Luftliegenlassen beim Anrühren eine körnige und sandige Beschaffenheit zu beobachten. Da die Zeitdauer von drei Wochen für die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft zu knapp bemessen war, trat die Bläschenbildung stark zurück. Trotzdem konnte ich aber schon hier eine, wenn auch nur geringe Gasentwicklung beobachten, diese ist ein Beweis dafür, daß die Kohlensäureaufnahme tatsächlich

stattfindet. Mir wurde ein $1^1/_2$ Jahr schlecht verschlossen gehaltenes Material zur Verfügung gestellt, welches beim Anrühren ein derartig starkes Aufbrausen zeigte, daß das Material vollkommen unbrauchbar machte. Zum Schluß noch ein Wort über die Werte der dritten Erhärtungszeit. Hier machte ich Proben und prüfte die Druckfestigkeit. Wenn die maximale Druckfestigkeit erreicht war, d. h. nach 60 Minuten eine weitere Erhöhung der Druckfestigkeit nicht eintrat, betrachte ich die dritte Härtezeit als abgeschlossen. Näheres darüber bei den Druckfestigkeitsversuchen. Die Ergebnisse aller in dieser Arbeit aufgeführten Versuche sind Mittelwerte und setzen sich aus Einzelversuchen, die parallel liefen, zusammen.

Die Alterung vom vorigen Versuch spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle. Um aber den Einfluß der Alterung zu zeigen, müssen eben anomale Verhältnisse herbeigeführt werden. Ich erhitzte die verschiedenen Materialien in einem elektrischen Widerstandsofen 8 Tage auf 70°. 70° nahm ich deshalb, weil in anderen Industriezweigen diese Norm festgelegt worden ist. In der Gummiindustrie entspricht eine Temperatur von 3 Stunden auf 70° einem Jahr gewöhnlicher Temperatur. Bei Phosphatzementen wird vielleicht 4—5 Tage einem Jahr entsprechen. Die genaueren Bestimmungen darüber erfordern naturgemäß sehr viel Zeit und stehen infolgedessen noch aus. Dieses 8 Stunden geglühte Material wurde nun auf dieselbe Art und Weise geglüht und ergab folgendes Ergebnis:

Tabelle V

Nach 8-tagelanger Erhitzung auf 70° Celsius.
Dick angerührt. Zeiten in Minuten.

Material	Anrührzeit	I	II Erhärtungszeit	III
Versuchsprobe I	1 1/2	1 1/4	5	300
„ II	1 1/2	1	4	250
„ III	1 1/2	1 1/2	5	400
„ IV	1 1/2	1	4 1/2	250
„ V	1 1/2	1 1/4	4 1/2	300
„ VI	1 1/2	2 1/4	5	400

Tabelle VI

Nach 8-tagelanger Erhitzung von 70° Celsius.
Dünn angerührt. Zeiten in Minuten.

Material	Anrührzeit	I	II Erhärtungszeit	III
Versuchsprobe I	1	4	12	600
„ II	1	3	10	500
„ III	1	4 1/4	15	700
„ IV	1	3	10	450
„ V	1	3 1/2	11 1/2	600
„ VI	1	4 1/4	17	650

Es ist zu sehen, daß z. T. eine gewaltige Verkurzung der Abbindezeit eingetreten ist, ein Zeichen dafur, daß sich das schwere Zinkoxyd z. T. in leichtes Zinkoxyd verwandelt hat. Teilweise blieb aber die Erhärtungszeit konstant, das war eben ein Zeichen dafür, daß das Phosphatzement in großen Prozentsätzen Beimungen enthält, die die Erhärtungszeit bei der Alterung verlängern. Nach Klauer sind dies die Silikatzemente. Siehe ZR. Nr. 27, Jahrgang 38. Die Analyse der verschiedenen Phosphatpulver differenziert von 100% ZnO bis zu 65% ZnO.

Wir finden bei den verschiedenen Präparaten außerdem noch Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Siliziumdioxyd und andere.

Zu 2.

Um die drei verschiedenen Einwirkungen (Alterung, Wasseraufnahme, Kohlensäureaufnahme), genau zu bestimmen, stellte ich verschiedene Untersuchungen an, die aber nur teilweise erfolgreich waren. Am besten gelang mir, die Wasseraufnahme zu bestimmen, indem ich den Volumenverlust bestimmte, der bis zu 5% betrug. Zur Kontrolle glühte ich aber auch die frischen Materialien und fand hierbei Verluste bis zu $1^1/_2$%. Entweder waren meine Versuche nicht genau genug oder aber selbst die frischen Materialien enthielten noch bis zu $1^1/_2$% flüchtige Bestandteile. Somit hatte ich festgestellt, daß der Glühverlust bedeutend größer geworden war. Die Überführung des schweren Zinkoxyds in das leichte versuchte ich folgendermaßen zu messen. Ich wog 1 g des Materials ab und schüttete es in ein kleines Meßzylinderchen. Dann bestimme ich, wieviel ccm Raum dieses Material einnahm (Schüttgewicht). Denselben Versuch machte ich mit dem erhitzten Material und stellte fest, daß eine 10%ige Volumenvergrößerung stattgefunden hatte. Dieser Versuch ist zu ungenau, um ihm eine exakte Beweiskraft zubilligen zu können. Am wenigsten überzeugt hat mich der Versuch zur Bestimmung der Kohlensäure. Das der Luft ausgesetzte Material wurde in das Reagenzglas gebracht, dieses durch einen durchbohrten Korken verschlossen. Durch das Loch des Korkens führte ich ein gebogenes Glasröhrchen, dessen eines Ende in das Reagenzglas hineinragt, dessen anderes dagegen in $Ba(OH)_2$ eintauchte. Nun wurde das Reagenzglas erhitzt, die Luft und die evtl. vorhandene Kohlensäure herausgetrieben bezw. verdünnt. Das Kohlensäureregas (CO_2) bildet nun mit dem Barium Hydroxyd einen dicken weißen Niederschlag, das Bariumkarbonat ($BaCO_3$). Bei geringen Kohlensäuremengen bildet sich nur eine Trübung des Wassers. Diese Trübung sollte sich auch bei meinem Versuch einstellen, sie war allerdings so schwach, daß ich sie für einen Kohlensäure-

nachweis nicht hinstellen möchte, denn diese geringe Trübung kann auch durch andere Momente bewirkt werden. Nachdem meine Methode direkt zur Bestimmung von Wasser, Kohlensäure und Alterung mehr oder minder fehlgeschlagen war, ging ich doch auf dem einmal beschrittenen Weg weiter, nämlich der indirekten Methode. Welchen Einfluß diese drei Momente auf die Eigenschaften der Zemente ausüben, ist bekannt. Diese einzelnen Eigenschaften werden immer nur im Vergleich zum reinen Material und dem der Feuchtigkeit, Kohlensäure und Alterung ausgesetzten Material nachgeprüft.

Zu 3.

Das sicherste indirekte Mittel, dem Übergang des schweren Zinkoxyds in die leichte Form festzustellen, besteht in der Volumenänderung bei der Abbindung. Ich habe schon erwähnt, daß leichtes Zinkoxyd eine Kontraktion von 35μ erfährt, schweres dagegen durch die Aufspaltung bis zu 11μ expandiert.

Folgende Werte ergaben sich bei der Prüfung der reinen Materialien:

Tabelle VII

Volumenveränderung auf 1 cm linear in μ. Dick angerührt.

Material	Nach 15 M.	30 Min.	60 Min.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	1 Tg.	3 Tg.
Versuchsprobe I	+3	+5	+6 1/2	+7	+8 1/2	+9	+9 3/4	+11
„ II	+2	+3 3/4	+4	+4 1/2	+5 1/2	+6	+6 1/2	+6 1/2
„ III	+1	+1	+1 1/2	+1 1/2	+2	+2	+2 1/2	+3
„ IV	+2	+2 1/2	+3	+3 1/2	+4 1/2	+4 1/2	+5 1/2	+6 1/2
„ V	+2	+2 1/2	+2 1/5	+4	+4 1/2	+6	+6	+6 1/2
„ VI	+0	+1/2	−1	+1 3/4	+2 1/2	−3 1/2	−4	−5

Tabelle VIII

Volumenveränderung auf 1 cm linear in μ. Dünn angerührt.

Material	Nach 15 M.	30 Min.	60 Min.	120 Min.	240 Min.	8 Std.	1 Tg.	3 Tg.
Versuchsprobe I	+1 1/2	+3 1/2	+5	+5 1/2	+7	+7 1/2	+8 1/4	+9 1/2
„ II	+1/2	+1 1/4	+1 1/2	+3	+4	+4 1/2	+5	+5
„ III	+1/2	+1/2	+1	+1	+1 1/2	+1 1/2	+1 1/2	1 3/4
„ IV	+1/2	+1	+1 1/2	+2	+3	+3	+4	+5
„ V	+1/2	+1	+1	+1 1/2	+3	+4 1/2	+4 1/2	+5
„ IV	−1	−1 1/2	−2 1/2	−3 1/4	−4	−5	−5 1/2	−6 1/2

Hier fallen mir besonders zwei Präparate auf, nämlich Probe III und besonders aber die Probe VI. Die geringe Expansion der Probe III erklärt sich wahrscheinlich durch einen größeren Silikatzusatz und ist daher schon bald zur Gruppe der Steinzemente zu rechnen. Die Kontraktion der Probe VI ist schon schwieriger zu erklären und rührt wahrscheinlich von der Anwesenheit bedeutender Mengen leichten Zinkoxyds her, wobei die Materialherstellung nicht auf gewöhnlichem Wege geschieht, sondern wahrscheinlich durch eine sogenannte künstliche Alterung, und auf die Anwesenheit von Zwischengliedern von leichterem und schwerem Zinkoxyd zurückgeführt. Folglich müßte dem schweren Zinkoxyd mindestens die Formel Zn_3O_3 zukommen, wenn wenigstens ein Zwischenglied bestehen sollte, dem die Formel Zn_2O_2 zukommen würde. Die Annahme ist durch nichts bewiesen. Ich fasse deshalb zusammen:

1. Das schwere Zinkoxyd sieht gelb, das leichte weiß aus. Je weißer das Phosphatpulver aussieht, umso mehr leichtes wird es enthalten.
2. Das schwere Zinkoxyd expandiert, wo hingegen das leichte kontrahiert. Je geringer die Expansion bezw. je größer die Kontraktion ist, um so mehr leichtes Zinkoxyd wird das Material enthalten.
3. Die Erhärtungszeit wird geringer.

Ich nahm ein Material irgendeines Herstellers, erhitzte es 8 Tage lang auf 70° und stellte dann fest, daß die Erhärtungszeit um fast die Hälfte verkürzt worden war. So ist es eigentlich schwer einzusehen, daß zwischen dem leichten und schweren Zinkoxyd noch Zwischenglieder sein sollen. Diese Zwischenglieder müßten dann gleich der Mischung sein, d. h., die Wirkung von 50% schweren und 50% leichten Zinkoxyds müßte genau so sein wie 100% des Zwischengliedes. Eine solche Annahme ist aber schwer einzusehen. Einen Vorteil haben die künstlich gealterten Phosphate, sie rühren sich fast kornlos an. Die Ursache dazu ist uns bisher verborgen geblieben. Man könnte behaupten, daß beim Abkühlen von ca. 1200° auf Zimmertemperatur vielleicht die Abkühlung nicht schnell genug vor sich ginge oder beim Mahlen irgendein Vorgang stattfindet. Es kann an eine Wasseraufnahme gedacht werden. Eines steht jedenfalls fest, daß sich die gealterten Materialien sehr sahnig anrühren. Aus allen diesen Überlegungen heraus wird das Vorhandensein von Zwischengliedern nicht recht verständlich.

Die Volumenänderung des der Wärme ausgesetzten Materials ergab folgende Ergebnisse:

Tabelle IX

Volumenveränderung des der Wärme ausgesetzten Materials auf 1 cm linear in μ. Dick angerührt.

Material	Nach 15 M.	30 Min.	60 Min.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	1 Tg.	3 Tg.
Versuchsprobe I	0	−½	−1	−2	−2	−2½	−2½	−3½
„ II	−1	−½	−2½	−2½	−3	−4	−4½	−5
„ III	−½	−½	−½	−1	−1	−1½	−1½	−1½
„ IV	−1	−1½	−1½	−2	−2¼	−2½	−2½	−3½
„ V	−1½	−½	−1	−1½	−2½	−2¾	−3½	−4
„ VI	−1	−3	−4	−5½	−7	−9	−0½	−10

Tabelle X

Volumenveränderung des der Wärme ausgesetzten Materials auf 1 cm linear in μ. Dünn angerührt.

Material	Nach 15 M.	30 Min.	60 Min.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	1 Tg.	3 Tg.
Versuchsprobe I	$-1\frac{1}{2}$	-2	-3	$-3\frac{1}{2}$	-5	$-5\frac{1}{2}$	-7	-8
„ II	$-1\frac{1}{2}$	-3	$-4\frac{1}{2}$	-5	$-5\frac{1}{2}$	-7	$-8\frac{1}{2}$	-9
„ III	$-1\frac{1}{2}$	-2	$-2\frac{1}{2}$	-3	-3	-4	$-8\frac{1}{2}$	$-4\frac{1}{2}$
„ IV	$-1\frac{1}{2}$	-2	-2	-3	-4	-4	$-4\frac{1}{2}$	-5
„ V	-1	-2	-3	$-3\frac{1}{2}$	-4	-5	-5	$-5\frac{1}{2}$
„ VI	-3	-5	-7	$-8\frac{1}{2}$	-10	$-11\frac{1}{2}$	-13	-14

Hieraus ist klar ersichtlich, daß die Expansion, d. h. der gute Randschluß, bei allen Präparaten nachgelassen hat, sodaß wir die Bildung von leichtem Zinkoxyd, also die Alterung, bestimmt annehmen können.

Aus der Versuchsprobe VI war eine weitere Kontraktion zu sehen, die eben darauf zurückzuführen war, daß noch weitere Teile des Zinkoxydes in das leichtere übergegangen waren.

Zu 4.

Die Druckfestigkeit dient uns vor allen Dingen dazu, die dritte Erhärtungszeit zu bestimmen. Eine Form von 8 mm Durchmesser wurde dem zu untersuchenden Material unter 8 kg Stopfdruck eingepreßt. Die Zylinder besaßen eine Fläche von ca. $\frac{1}{2}$ qcm. Diese wurden dann solange durch zwei planparallele Flächen belastet, bis sie zerbrachen. Es wurde für jeden Versuch, um die dritte Erhärtungszeit zu bestimmen, ca. 12 dieser Körper geformt und nach Beendigung der zweiten Erhärtungszeit, ungefähä nach 20 Minuten, ein Körper zerbrochen. Die Werte stiegen solange an, bis die Versteinerung erreicht war. Die Versuche begannen meistens 3 Stunden nach der Beendigung der zweiten Erhärtungszeit. Die Höhe der Körper spielte eine weniger große Rolle. Sie waren meistens 2—3 mm hoch. Die effektiven Werte für die Phosphat

zemente waren ganz beachtlich, sie bewegten sich doch bis zu 400 kg pro qcm. Da die Beanspruchung längst nicht so hoch ist, kommt diesen Werten weniger praktische Bedeutung zu. Immerhin konnte ich auch hier feststellen, daß die Materialien, die Kohlensäure aufgenommen hatten, eine weniger große Druckfestigkeit besaßen. Die Fehlerquellen sind bei dieser Untersuchungsmethode allerdings sehr groß, die Körper brauchen bloß nicht ganz planparallel und rechtwinklig zu sein. So haben wir keine Prüfung auf Druckfestigkeit, sondern auf Spaltfestigkeit. Aus diesem Grunde gebe ich in diesem Falle keine Tabelle an, weil der Mittelwert aus den Einzelwerten resultiert, die zu weit auseinanderliegen.

Zu 5.

Zur Bestimmung der Eindringtiefe wurden aus Phosphatzement geformte Kugeln 24 Stunden lang in Farblösungen gelegt, wonach bei allen entweder der Rand oder tiefere Zonen gefärbt werden. Es kam dabei hauptsächlich auf folgende Momente an:

1. Je größer der Stopfdruck, umso geringer die Farbdurchlässigkeit.
2. Das Anrühren spielt eine große Rolle.
3. Das Formen der Phosphatkugeln muß im ersten Stadium der ersten Erhärtungszeit vorsichgehen.
4. Je feiner das Korn war, umso weniger farbdurchlässig waren die Körper.

Die verschiedenen Versuche ergaben unterschiedliche Resultate. In der Praxis wird einmal das Zement dick oder dünn angerührt, fest gestopft oder zwischen Kavitätenwand und Inlay herausgepreßt. So erklären sich die verschiedenen Ergebnisse. Außerdem ergibt sich aus der Größenordnung der Farbkörperchen, daß ein farbdurchlässiges Material nicht bakteriendurchlässig zu sein braucht, da Bakterien doch um ein Beträchtliches größer sind als Farbkörper. Bezüglich der an der Luft liegengelassenen Präparate war jedenfalls eine bedeutend

größere Farbwirkung im Durchschnitt zu sehen. Diese waren eben immer vollkommen durch und durch gefärbt, während es bei den verschlossen gehaltenen, nur durch ungünstige Anrührbedingungen zu tieferer Farbeindringung kam. Im Gegensatz dazu zeigten die gealterten Materialien eine verhältnismäßig geringe Eindringtiefe, die wahrscheinlich auf das feinere Korn und das sahnige Anrühren zurückzuführen ist.

Nach Beendigung meiner Versuche wurde nur von dem Jota-Werk ein Sklerofix zur Verfügung gestellt. Dies ist ein Apparat, um die Härte zu messen. Er entsprach in gewisser Beziehung den Werten für die Druckfestigkeit. Die Prüfung geht folgendermaßen vor sich. Eine Nadel wird unter bestimmtem Federdruck in das Material gepreßt. Diese Nadel ist konisch und je nach der Eindringtiefe ist der Durchmesser des gebildeten Eindruckes verschieden. Für genaue Prüfung wird ein Blech von 0,2 mm Dicke durchschlagen, bevor die Nadel in das Material eindringt. Wir brauchen nicht mehr den Eindruck in das Material zu messen, sondern nur den Durchmesser des darüber liegenden Blechloches. Die Werte sind natürlich nur Vergleichsversuche und geben keinerlei Anhaltspunkte für die tatsächliche Härte. Hierbei konnte ich allerdings die Porösität des Materials besser feststellen. Die einzelnen Werte bei dem kohlensäurehaltigen Material differierten stark untereinander, je nach dem die Nadel in einen Hohlraum oder in festes Material eindrang. Die Werte waren folgende:

Tabelle XI

Normales Phosphatzement nach drei Tagen i. destillierten Wasser.

Material		I	II	III	IV	Mittelwert	Differenz
Versuchsprobe	I	1,13	1,17	1,15	1,12	1,142	+0,03—0,02
„	II	1,08	1,10	1,07	1,09	1,09	+0,01—0,02
„	III	1,02	1,04	1,05	1,01	1,03	+0,02—0,02
„	IV	1,10	1,12	1,08	1,09	1,10	+2 —2
„	V	1,05	1,07	1,03	1,04	1,05	+0,02—0,02
„	VI	1,24	1,26	1,21	1,13	1,24	+0,02—0,02

Tabelle XII

Kohlensäurehaltiges Material nach drei Tagen im destillierten Wasser.

Material		I	II	III	IV	Mittelwert	Differenz
Versuchsprobe	I	1,25	1,90	1,99	1,92	1,24	+0,05—0,04
„	II	1,15	1,19	1,12	1,14	1,15	+0,04—0,03
„	III	1,10	1,14	1,06	1,10	1,10	+0,04—0,04
„	IV	1,15	1,20	1,13	1,17	1,16	+0,04—0,03
„	V	1,11	1,09	1,08	1,13	1,10	+0,03—0,02
„	VI	1,30	1,24	1,35	1,26	1,29	+0,05—0,05

Zusammenfassung.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Phosphatzemente aus der Luft Wasser und Kohlensäure aufnehmen. Die Güte der Materialien wird dadurch stark beeinträchtigt. Das Material nimmt besonders ab hinsichtlich:

1. der Druckfestigkeit,
2. der Härte,
3. des guten Randschlusses.

Die Druckfestigkeit, Härte und Farbdurchlässigkeit wird vor allem dadurch verschlechtert, daß das Material poröser wird. Selbst durch festes Stopfen kann die notwendige Dichte nicht erreicht werden. Dies rührt daher, daß die Kohlensäureabgabe während des Anrührens eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, sodaß immer Kohlensäure entsteht, selbst wenn die Erhärtung schon stark eingesetzt hat und das Material abgefüllt ist. Die Wasseraufnahme bewirkt vor allen Dingen ein körniges Anrühren und eine Verkürzung der Erhärtungszeit. Diese beiden Eigenschaften können so stark werden, daß ein einwandfreies Anrühren und Einbringen in die Kavität unmöglich ist. Der Hauptnachteil des Offenstehenlassens an der Luft ist die einsetzende Kontraktion, indem das schwere Material bei der Kohlensäureaufnahme in das leichte übergeht und dadurch von einem expandierenden Material zu einem kontrahierenden Material wird. Allen diesen Nachteilen ist das Material besonders stark in den Praxisräumen des Zahnarztes ausgesetzt, da hier sowohl ein erhöhter Feuchtigkeitsgehalt der Luft als auch ein vermehrter Kohlensäuregehalt feststellbar ist. Die erhöhte Feuchtigkeit wird einmal durch den Atem des Zahnarztes, seiner Helferin und der Patienten hervorgerufen, dann aber auch in der Hauptsache durch das Auskochen der Instrumente, wobei viel Wasserdampf entsteht. Der Kohlensäuregehalt wird durch die Ausatmung der sich im Raume

befindlichen Personen, daneben auch durch Gasflammen usw. erzeugt.

Es würde eine dankenswerte Aufgabe sein, einmal das Sprechzimmer des Zahnarztes auf diese Momente hin zu untersuchen. Es ergibt sich daraus die gebieterische Notwendigkeit, Flaschen stets gut verschlossen zu halten. Man geizte mit jeder Minute. Stellen wir uns vor, wie oft eine Klinikflasche geöffnet wird, bis der letzte Rest verbraucht ist. Wenn bei jedem Öffnen nur $^1/_2$ Minute die Flasche eher verschlossen würde, so machte dies im ganzen schon Stunden aus, in denen das Material nicht der Luft ausgesetzt ist. Aber nicht nur die Pulverflaschen sind stets verschlossen zu halten, auch die Flüssigkeit verändert sich beim Stehen an der Luft. Sie nimmt Wasser und flockt aus. Bei manchen Präparaten war ein dicker Bodensatz schon nach achttägigem Stehenlassen an der Luft zu bemerken.

Wir haben nicht nur die Güteminderungen betrachtet, die durch ein Verschulden des Zahnarztes hervorgerufen werden, d. h. daß er die Flaschen nicht verschlossen hält, sondern auch die Alterserscheinungen. Diese entstehen auch bei geschlossenen Flaschen und sind abhängig von der Zeitdauer und der Temperatur. Der Zahnarzt kann diesen Vorgängen nicht entgegenarbeiten. Diese Erscheinungen gehen allerdings bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nur in längeren Zeiträumen vor sich. Durch die Veralterung wird vor allen Dingen eine Verkürzung der Abbindezeit und ebenso wie beim Liegenlassen an der Luft, eine Kontraktion bei der Abbindung hervorgerufen. Deshalb sollte sich der Zahnarzt niemals große Mengen von Phosphatzementen aufbewahren, wie häufig noch geschieht. Es gibt Fälle, in denen der Zahnarzt Kilopackungen verlangt.

Ich würde im Gegenteil vorschlagen, überhaupt keine Klinikpackungen mehr zu verwenden, da der letzte Rest durch die lange Zeitdauer und durch das häufige Öffnen, wobei immer Luft eindringt, doch gelitten haben dürfte. Verwenden wir nur Normalpackungen, so hat man die Gewähr, daß alle besprochenen Nachteile nicht auftreten können.

Literaturnachweis.

1. Cost: Chemische und physikalische Eigenschaften neuerer Phosphatzemente und ihre Verwenbarkeit in der konservierenden Zahnheilkunde. Diss. Kölu 1937.
2. Falk: Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte. 1937.
3. Klauer: Die Volumenänderung der zahnärztlichen Zemente. Z. R. 1938, Nr. 27.
4. Schubert: Sammelreferat über Materialien. DZW 1933, Nr. 49.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Balters für die Überlassung des Themas und Übernahme des Referates, ferner Herrn Prof. Dr. Schulemann für die Übernahme des Korreferates. Weiterhin spreche ich meinen Dank aus den Herren Direktoren, Gebrüder Funke der Jota-Werke in Düsseldorf und ihrem Mitarbeiter Herrn Klauer für die Erlaubnis, im Loboratorium arbeiten zu dürfen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Loehers, geb. am 12. 1. 1913 zu Wülfrath (Rhld.) bin deutscher Staatsangehörigkeit. Ich besuchte die Volksschule zu Velbert/Rhld., darauf das Realgymnasium mit Realschule dortselbst und anschließend die Kalkuhlsche Oberrealschule zu Oberkassel-Bonn, wo ich Ostern 1934 die Reifeprüfung bestand. Nach $^1/_2$-jähriger Arbeitsdienstzeit begann ich 1935 mein zahnmedizinisches Studium an der Universität Bonn. Dort bestand ich im Frühjahr 1937 das zahnmedizinische Vorexamen und im Herbst 1938 das zahnärztliche Staatsexamen und erhielt anschließend meine Approbation als Zahnarzt.